

ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND ETHYLENE TRIMERIZATION METHOD USING THE SAME

Publication number: JP2002233765

Publication date: 2002-08-20

Inventor: YOSHIDA OSAMU; YAMAMOTO TOSHIHIDE; OKADA HISANORI; MURAKITA YOSHIYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- International: *B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107*

- European:

Application number: JP20010285189 20010919

Priority number(s): JP20010285189 20010919; JP20000302870 20000929; JP20000374702 20001205

Report a data error here

Abstract of JP2002233765

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and highly selectively produce 1-hexene from ethylene.
SOLUTION: The ethylene trimerization catalyst comprises a chromium complex of the formula (1); ACrB_n (in the formula, (n) denotes an integer of 1-3; A denotes a neutral multidentate ligand having a tripodal structure; Cr is chromium; and B denotes one or more substances selected from the group consisting of hydrogen atom, a halogen atom, a straight or branched chain alkyl group.) and coordinated with the neutral multidentate ligand having the tripodal structure, and an alkylaluminoxane. Alternatively, the catalyst further comprises an alkyl-containing compound. Ethylene trimerization is carried out using the catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-233765

(P2002-233765A)

(43) 公開日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(5) IntCl. ⁷	識別記号	F I	「コード」(参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32	4 H 0 0 6
11/107		11/107	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-285189(P2001-285189)
(22) 出願日	平成13年9月19日 (2001.9.19)
(31) 優先権主張番号	特願2000-302870 (P2000-302870)
(32) 優先日	平成12年9月29日 (2000.9.29)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願2000-374702 (P2000-374702)
(32) 優先日	平成12年12月5日 (2000.12.5)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(72) 発明者	吉田 統 三重県桑名市新西方5-304
(72) 発明者	山本 敏秀 三重県四日市市別名3丁目6-1
(72) 発明者	岡田 久則 三重県四日市市津島町388-1
(72) 発明者	村北 栄之 三重県四日市市別名3丁目4-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 $A-Cr-B_n$

(1)

(式中、nは1〜3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンからなるエチレンの三量化触媒。

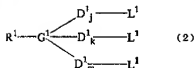
【請求項2】下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒。

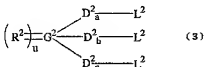
【請求項3】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、下記一般式(2)

【化1】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D^jはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L¹はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G¹は炭素またはケイ素、R¹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【化2】

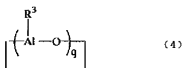


(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D²はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L²はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G²は窒素原子またはリン原子、R²は酸素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子であることを特徴とする請求項1または2に記載のエチレンの三量化触媒。

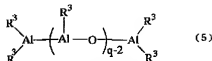
【請求項4】三脚型構造を有する中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることを特徴とする請求項1～3に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】アルキルアルミノキサンが、下記一般式(4)および/または(5)

【化3】



【化4】



(ここで、R³は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、qは2～60の整数である。)で表される請求項1～4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】アルキル基含有化合物が、下記一般式(6)

【化5】



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ホロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で表される化合物であることを特徴とする請求項2～5に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項8】エチレンの存在下に、下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒を用いて、エチレンを三量化することとを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項9】エチレンの存在下に、下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有

する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミニウムとアルキル基含有化合物を接触させてなるエチレンの三量化触媒を用いて、エチレンを三量化することと特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、およびその触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドおよびドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物およびハイドロキシル基を有する触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物および酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチビンとの配位錯体とアルミニウムからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定のπ型配位子が配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはピロリジン(ピラゾール)ホレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点があった。特開平6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反芻終了後には着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。

また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の化合物群の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物(即ちマレイミド)を用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0005】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、実験データの再現性が乏しい。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題がある。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、ポリエチレンの生成が多量ばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点がある。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒、およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0007】

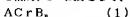
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミニウムと、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミニウムとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いた高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミニウムと、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミニウムとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒およびそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0010】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式(1)

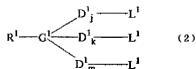


(式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を用いられる。

【0011】ここで、クロム錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0012】

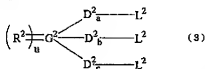
【化5】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D¹はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L¹はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G¹は炭素またはケイ素、R¹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【0013】

【化6】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D²はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L²はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G²は窒素原子またはリン原子、R²は酸素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子が好適なものとして挙げられる。

【0014】上記一般式(2)および(3)において、D¹およびD²としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0015】一般式(2)および(3)において、L¹およびL²で示される周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基類、ジフェ-

ニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基類、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0016】また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等の周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基類が挙げられる。これらの複素環基類の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0017】一般式(2)におけるR¹は特に限定されるものではないが、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンジル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1～10のアルキル基類、またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数6～10のアリール基類が挙げられる。

【0018】上記一般式(2)および(3)で示される三脚型構造を有する中性の三座配位子は特に限定されるものではないが、例えば、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子としては、トリス(メトキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)プロパン、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)ブタン、1, 1, 1-トリリス(エトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(プロポキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ブトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(フェノキシメチル)エタン等の含酸素三座配位子類、1, 1, 1-トリリス(メチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ブチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(フェニルチオメチル)エタン等の含イオウ三座配位子類、1, 1, 1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の含窒素三座配位子類、1, 1, 1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン等の含リン三座配位子類が挙げられる。

【0019】さらに、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基を持つ多座配位子としては、トリフルルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタン、1, 1, 1-トリフルルエタン、トリフルルアミン、トリフルルホスフィン、トリフルルホスフィンキンド等の含酸素三座配位子類、トリス(チエニル)メタン等の含イ-

オウ三座配位子類、トリ(1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)ブタン、トリス(2-ピリジル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタン、トリス(2-ピリジル)アミン、トリス(2-ピリジル)ホスフィン、トリス(2-ピリジル)ホスフィンオキシド、トリス(2-ピリジル)ヒドロキシメタン、トリス(1-イミダゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 4, 5-トリメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-4-n-ブチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-トリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニシル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、メチルトリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、メチルトリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-トリル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニシル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-アプロピル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-tert-ブチル-1-ビラゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が挙げられる。

【0020】本発明において、上記一般式(1)のBで用いられるハロゲン原子は特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。また、直鎖もしくは分岐状のアルキル基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基等が挙げられる。

【0021】上記一般式(1)で示されるクロム錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(メトキシメチル)メタンク

ロム(ベンジル)ジクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリフルメタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)-メチルトメタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-トリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-アニシル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(ヒドリド)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(ベンジル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(エチル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリベンジル(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-イソプロピル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンクロムトリクロライド(III)、トリス(1-イミダゾリ

ル)メタクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメル)エタクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメル)エタクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメル)エタクロムトリクロライド(III)等が挙げられる。

【0022】これらのうち触媒活性の面から、一般式

(1)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子としては、複素環系を持つ空型三座配位子類が好ましく用いられ、より好ましくはトリス(3-(4-トリル)-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリル)メタンが用いられる。また、Bとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。さらに好ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体としては、3-(4-トリル)-1-ピラゾリル)メタクロムトリクロライド(III)、トリス(3-フェニル-1-ピラゾリル)メタクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリル)メタクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリル)メタクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリル)メタクロムトリクロライド(III)等が用いられる。

【0023】本発明において、上記の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、多座配位子とクロム化合物とから公知の錯体形成法[例えば、Inorg. Chem., 25, 1080 (1986)等]により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、臭化クロム(III)、臭化クロム(II)、ヨウ化クロム(III)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、フッ化クロム(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(III)、トリス(1, 4-ジオキサン)クロムトリクロライド(III)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライド(III)、トリス(ピリジン)クロムトリクロ

ド(III)、トリス(アセトニトリル)クロムトリクロライド(III)等が挙げられる。

【0024】前記の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体形成させる際のクロム金属の温度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0025】また、錯体形成反応は、-80℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは20～200℃である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分～48時間、好ましくは5分～24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0026】さらに別途合成法として、上記の方法により合成した三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロムハロゲン錯体を原料に、アルキルアルミニウムや金属ヒドリド化合物を溶媒中で反応させて、本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を合成してもよい。

【0027】多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレンの三量体触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。なお、沈澱しない場合は、溶媒除去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈澱させることができる。

【0028】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである[化学選書「有機金属化学-基礎と応用-」143頁(裳華房)]。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配位で配位していることを意味する。

性が向上するため好ましい。

【0036】この触媒を調整する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒 1 l あたり 0.001 マイクロモル〜100 ミリモル、好ましくは 0.01 マイクロモル〜10 ミリモルの濃度で使用される。0.001 マイクロモルより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆に 100 ミリモルより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンの芳香族炭化水素類および塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0037】また、前記のクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物を接触させる際の温度は -100〜250℃、好ましくは 0〜200℃である。接触時間は特に制限されず、1 分〜24 時間、好ましくは 2 分〜2 時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0038】本発明のエチレンの三量化反応は、前記のクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行なうことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、クロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、またはクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物を接触させて触媒を調整する際の反応容器中のエチレン分圧は 0.00001〜10000 kg/cm² であり、好ましくは 0.1〜3000 kg/cm²

であり、特に好ましくは 1〜2000 kg/cm² の範囲である。

【0039】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100〜500℃であるが、好ましくは 0〜300℃である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で 0.01〜3000 kg/cm² であり、好ましくは 0.1〜2000 kg/cm² である。また、反応時間は、5 秒〜6 時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレン三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0040】本発明におけるエチレンの三量化反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した廃クロム触媒は公知の触媒処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した 1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や 1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0041】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】IR 測定：IR は、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ヌジヨール法で測定した。

【0043】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液に含まれる炭素数 4〜8 の生成物の定量は、GL サイエンス製 TC-1 のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 280℃、検出器温度 280℃に設定し、内部標準として n-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を 1.2 μl 注入した後、カラムの温度を 40℃から 250℃まで昇温することにより行った。

【0044】また、炭素数 10 以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意した GL サイエンス製 TC-1 のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 300

℃、検出器温度300℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.4μl注入した後、カラムの温度を50℃から300℃まで昇温することにより行った。

【0045】気体中に含まれる生成物は、クロムバック製 Al_2O_3/KCl のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度200℃、検出器温度200℃およびカラム温度120℃に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を0.2ml注入することにより行った。

【0046】参考例1
内容積100mlのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス (3, 5-ジメチル-1-ヒバゾリル) メタン 126mg、トリス (テトラヒドロフラン) クロマトリクロライド (III) 143mg、テトラヒドロフラン20mlを加え、窒素雰囲気下で12時間撹拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3, 5-ジメチル-1-ヒバゾリル) メタンクロマトリクロライド (III) を得た (IR (メゾール) : 1565 cm^{-1})。以下、この錯体を錯体Aと称する。

【0047】参考例2
内容積100mlのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス (3-フェニル-5-メチル-1-ヒバゾリル) メタン 346mg、トリス (テトラヒドロフラン) クロマトリクロライド (III) 255mg、テトラヒドロフラン5mlとトルエン20mlを加え、窒素雰囲気下で24時間95℃で撹拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3-フェニル-5-メチル-1-ヒバゾリル) メタンクロマトリクロライド (III) を得た (IR (KBr) : 1566 cm^{-1})。以下、この錯体を錯体Bと称する。

【0048】比較例1
温度計および撹拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器に、窒素下で、参考例1で合成した錯体Aを1.4mgと乾燥したトルエン60mlを入れ、混合撹拌した。撹拌速度を1000rpmに調整後、0.334mmol/lのトリ-n-オクチルアルミニウム/トルエン溶液3.2mlを導入し、混合撹拌を30分行った。

【0049】反応容器を80℃に加熱し、反応容器内の圧力を 40 kg/cm^2 となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するようにエチレンガスを導入し続け、これ

らの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0050】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

【0051】実施例1~3
温度計および撹拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器に、窒素下で、表1に示した所定量の錯体 (参考例1で合成した錯体A)、乾燥したトルエン60ml、メチルアルミニオキサンもしくはメチルアルミニオキサンとアルキル基含有化合物を、30分間混合撹拌した。

【0052】次いで、反応容器を80℃に加熱し、撹拌速度を1000rpmに調整後、反応容器内の圧力を 40 kg/cm^2 となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0053】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

【0054】実施例4~7
温度計および撹拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器に、反応容器内のエチレン分圧が 30 kg/cm^2 となるようにエチレンを吹き込み、撹拌を行った。表1に示した所定量の錯体 (参考例1と参考例2で合成した錯体Aまたは錯体B)、乾燥したトルエン60ml、およびメチルアルミニオキサン、もしくはメチルアルミニオキサンとアルキル基含有化合物を窒素で圧入し、30分間混合撹拌した。

【0055】次いで、反応容器を80℃に加熱し、撹拌速度を1000rpmに調整後、エチレン分圧を 40 kg/cm^2 にしてエチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するようにエチレンを導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0056】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

【0057】

【表1】

表1. エチレン3重化反応の仕込み組成

実験番号	アルキルアルミノキサン(*1) (Al/Crモル比)	アルキル基含有化合物(*2) (Al/Crモル比)
比較例1	なし	360(*3)
実施例1	180(*4)	180(*4)
実施例2	360(*4)	なし
実施例3	180(*4)	なし
実施例4	360(*4)	なし
実施例5	180(*4)	180(*4)
実施例6	360(*4)	なし
実施例7	120(*7)	240(*8)

(*1)メチルアルミノキサン使用。(*2)トリアルキルアルミニウム使用(表2掲注の反応条件の項を参照)。

(*3)1334mmol/l溶液を3.2ml使用。(*4)2344mmol/l溶液を1.6ml使用。(*5)56mmol/l溶液を9.8ml使用。

(*6)174mmol/l溶液を0.2ml使用。(*7)174mmol/l溶液を3.2ml使用。(*8)174mmol/l溶液を7.1ml使用。

【表2】

例2 エチレン3重化反応の結果

実験番号	1-ヘキセン分圧		エチレン分圧 [atm]	オリゴマー分率 [wt%]			α-オレフィン [wt%]
	kg/cm ² (Cr)	kg/cm ² (Al)		Cr	GB	Cr/Al比	
比較例1	11.4	24.5	0.1	6.1	77.2	22.7	99.9
実施例1	20.7	31.4	1.2	0.3	87.2	12.7	99.9
実施例2	24.5	61.8	2.1	0.3	92.3	7.4	99.9
実施例3	18.8	46.2	3.1	0.2	94.4	5.4	99.9
実施例4	31.5	71.3	<0.1	0.3	95.0	3.7	99.9
実施例5	23.8	59.0	0.9	0.3	97.5	1.2	99.9
実施例6	40.1	99.6	1.2	0.1	99.0	0.9	99.9
実施例7	33.1	65.2	0.4	0.4	96.8	2.8	99.7

反応条件: 比較例1と実施例1と8については、固体43μmol、1.4mg、エチレン分圧(10kg/cm²)、80°C、30分、攪拌速度(1000rpm)。反応条件: 実施例2～4については、固体40μmol、1.4mg、エチレン分圧(40kg/cm²)、80°C、30分、攪拌速度(1000rpm)。反応条件: 実施例5については、固体45μmol、1.8mg、エチレン分圧(40kg/cm²)、80°C、30分、攪拌速度(1000rpm)。反応条件: 実施例7については、固体40μmol、1.3mg、トリ-iso-ブチルアルミニウム、エチレン分圧(40kg/cm²)、80°C、30分、攪拌速度(1000rpm)。

(*)0.8wt%の1-ヘキセン分圧。

【発明の効果】本発明によれば、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量

化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロンページの続き

Fチーム(参考) 4G069 A406 BA27A BA27B BC16A
BC16B BC58A BC58B BE01A
BE05A BE05B BE13B BE21A
BE22A BE25A BE35A BE37B
BE38B BE40A BE45A BE46B
BE48A BE47
4H006 A402 AC21 BA09 BA14 BA44
BA47 BA63 BA81
4H039 CA19 CL19